

皂膜解吸 M arangoni 对流观察及分析

沙 勇, 陈虹伶, 李樟云, 吐 松, 叶李艺, 尹应武, 郑艳梅
(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用竖直流动皂膜装置, 使用纹影光学方法观察了由于丙酮从皂液中解吸, 在微米级厚度皂膜上出现的滚筒状 M arangoni 对流结构; 通过建立皂膜传质数学模型及求解, 分析了丙酮从皂膜解吸过程中浓度及表面张力的变化。结果表明: 由于微米级的皂膜厚度, 在皂膜平面法向方向皂膜内皂液丙酮浓度变化很小, 但浓度梯度较大, 对应的表面张力梯度较大, 此较大表面张力梯度是丙酮从皂膜解吸过程中出现 M arangoni 对流的主要成因。

关键词: M arangoni 对流; 传质; 纹影; 皂膜

中图分类号: TQ 028 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2010)07-0035-04

Observation and analysis of M arangoni convection induced by desorption in soap film

SHA Yong CHEN Hong-ling LI Zhang-yun TU Song YE Li-yi YIN Ying-wu ZHENG Yan-mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract By means of the falling soap film tunnel and the Schlieren optical method, the orderly roll M arangoni convection patterns along the surface of the falling soap film with 10^{-6} m order thickness were observed directly during the acetone desorption from the falling soap liquid. The acetone desorption model from the falling soap film was established and solved theoretically in order to analyze the variation of the concentration and the surface tension. The results show that the variation of the acetone concentration vertical to the falling direction within the thin film is very small, but the gradients of both the acetone concentration and surface tension are large. So the big tension gradient is the main reason for the occurrence of the M arangoni roll convection in acetone desorption from soap film.

Key words M arangoni convection; mass transfer; Schlieren; soap film

在相际质量传递过程中, 界面处流体物化性质由于物质传递而发生改变, 如产生界面张力梯度, 使界面流体发生流动的现象即为 M arangoni 对流。M arangoni 对流发生在近界面处, 有着能够增强传质的实际应用价值, 而且其为强非线性传质-对流耦合机理过程, 对于非线性科学也有着重要的理论价值^[1]。

目前对传质过程中 M arangoni 对流现象的研究, 大多借助于水平液层或垂直降膜吸收、解吸、萃取等传质过程, 采用投影、纹影等光学方法对其形态进行直接观察, 或通过测量传质系数获取其对传质的影响效果^[1-4], 但限于实验和近界面处观测的困难, 通常实验采用的液膜层厚度或深度较大, 一般为 10^{-3} — 10^{-2} m 量级^[2-5]。传质导致的 M arangoni 对流为界面对流现象, 与相际传质界面区域物化性质变化直接有

关, 如能够对在微观尺度液膜层内发生的 M arangoni 对流进行实验观测, 将有助于了解其流体动力学特性和相际传质过程中的界面传递特性。

本文利用竖直皂膜水洞实验方法和纹影光学方法, 观察和分析了丙酮从垂直层流下降皂膜解吸过程中出现的 M arangoni 对流现象。

1 实验装置及方法

1.1 竖直皂膜水洞方法

皂膜水洞实验方法被广泛地用于实验模拟二维流动, 其使用一张层流流动的平坦皂膜, 有 2 个自由表面, 皂膜厚度通常为 10^{-6} m 量级; 由于皂膜极薄, 可认为在皂膜内没有速度梯度, 流动为在皂膜平面内的二维运动^[68]。实验装置如图 1 所示, 装置的支

撑框架为铁架, 皂膜框架由直径 7×10^{-4} m 的尼龙线构成, 其扩张段、平行段和收缩段通过直径 1.04×10^{-4} m 的尼龙线牵引至铁支撑框架形成, 皂膜框架下悬挂重物以保持框架竖直。

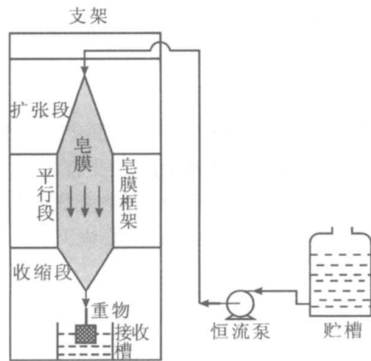


图 1 竖直下降皂膜水洞实验示意图
Fig 1 Sketch of falling soap film tunnel

实验时皂液由恒流泵从皂液贮槽输送至皂膜框架顶端, 沿框架成膜, 并顺序经过扩张段、平行段, 在平行段为达到稳定速度和液膜厚度的层流, 然后经过收缩段流至底部皂液接收槽。实验采用的皂膜扩张段长 0.6 m, 平行段长 0.6 m, 宽 0.04 m, 收缩段长 0.3 m。

实验使用质量分数 0.236% 的十二烷基硫酸钠水溶液作为皂液, 此值为 25 °C 时十二烷基硫酸钠水溶液临界胶束质量分数值^[9], 此时十二烷基硫酸钠由于表面作用将主要分布在皂膜的 2 个表面上^[8], 可近似认为丙酮在皂液中的扩散系数 D 即为其在水中的扩散系数, 为 $1.16 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。皂液中丙酮初始浓度为 $2.491 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 。皂液黏度使用管内径为 5.7×10^{-4} m 的乌氏黏度计测量, 25 °C 时, 丙酮在初始浓度和不包含丙酮时, 皂液黏度 μ 分别为 1.363×10^{-3} 和 $1.025 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

实验过程中皂液流量为 $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ 在此流量下通过高速摄影拍摄跟踪粒子位移方法, 测得平行段皂膜流速为 4.672 m/s 由平行段高度及流速, 皂膜在平行段的暴露时间计算值为 0.1284 s 皂膜厚度 δ 由皂膜流量、平行段宽度和流速计算获取, 其值为 $2.676 \times 10^{-6} \text{ m}$ 。

实验在 25 °C 及常压下进行, 丙酮在皂膜流动过程中自然挥发至环境, 浓度逐渐降低。丙酮解吸为吸热过程, 对于水和丙酮, 25 °C 时热扩散系数 α 大致为 $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 则热从皂膜中心扩散至自由表面约需 $(\delta/2)^2/\alpha \sim 10^{-12}/10^{-7} \text{ s} = 10^{-5} \text{ s}$ 可以认为皂膜在运行期间, 温度可保持与环境温度一致。

皂液的表面张力通过界面张力仪直接测量, 皂液的丙酮浓度通过阿贝折光仪测量。通过测量不同丙酮浓度的皂液表面张力, 获知在实验范围内皂液表面张力随丙酮浓度呈线性变化, 斜率 $\frac{d\sigma}{dc} = -8.67 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。

1.2 纹影观察光路方法

实验采用高灵敏度的纹影光学方法^[10], 光路图如图 2 所示, 点光源发出的散射光经直径 0.15 m、焦距 1.5 m 的凹面镜转变为平行光, 平行光再经相同规格的凹面镜汇聚后, 经刀口进入照相机镜头成像。实验时, 将皂膜平行段皂膜表面垂直置于纹影光路中的平行光光路中, 即可对皂膜平行段上由于丙酮解吸出现的 Marangoni 对流结构进行观察。

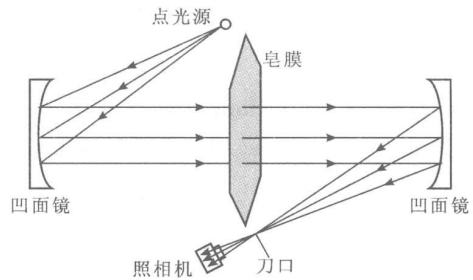


图 2 纹影光路图
Fig 2 Sketch of Schlieren optical system

2 实验结果

图 3 为实验获取的流动皂膜纹影图像, 如图 3 (a) 所示, 在未加入丙酮的对比流动皂膜上, 皂膜表面明暗均一, 显示为完美层流状态; 图 3 (b) 为平行段中部区域出现的典型滚筒状 Marangoni 对流纹影图像, 黑条缘于皂液与尼龙线之间的表面作用使光线折射特别强烈所致。由于皂膜垂直向下流动, 纹影图像不会是由重力导致的 Rayleigh-Bénard 对流造成。

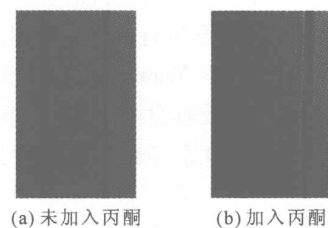


图 3 竖直下降皂膜纹影图像
Fig 3 Schlieren images on the falling soap film

实验获取的皂膜顶端和底部皂液丙酮的浓度分别为 $2.491 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 和 $1.162 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, 对应的表面张力值 σ 分别为 $32.74 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 和 $33.89 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

3 竖直下降皂膜传质模型

3.1 模型建立及求解

丙酮通过皂膜 2 个自由表面向空气中挥发, 沿皂膜丙酮浓度将逐渐降低, 对于一个高 L , 宽 d , 厚度 δ 以速度 v_z 下降的竖直流动皂膜, 如图 4 所示, 可在皂膜顶端截面中心点建立坐标系; 皂膜高度 L 和宽度 d 远远大于厚度 δ 可认为皂膜中丙酮浓度在 y 方向没有变化, 皂膜在 z 方向为无限延伸, 丙酮浓度只在 x 方向和 z 方向变化, 因此图 4 (a) 所示的三维坐标系可简化为图 4 (b) 所示的二维坐标系。

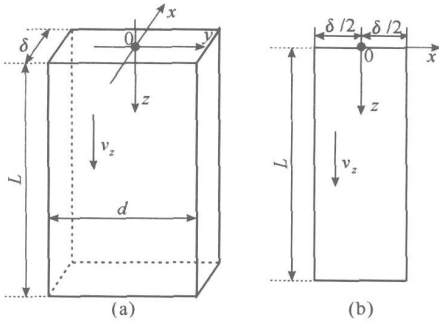


图 4 竖直下降皂膜传质示意图

Fig 4 Sketch of mass transfer in the falling soap film

由于皂膜厚度很小, 可认为在 x 方向皂膜内速度均一, 皂液以恒定速度 v_z 整体向底部流动。则丙酮在竖直下降皂膜中传质方程如下:

$$v_z \frac{\partial c(x, z)}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c(x, z)}{\partial x^2} \quad (1)$$

边界条件为

$$z = 0 \text{ 时, } c(x, 0) = c_0 \quad (2)$$

$$x = -\frac{\delta}{2} \text{ 时, } -D \frac{\partial c(x, z)}{\partial x} = k \left[c_\infty - m c \left(-\frac{\delta}{2}, z \right) \right] \quad (3)$$

$$x = \frac{\delta}{2} \text{ 时, } -D \frac{\partial c(x, z)}{\partial x} = k \left[m c \left(\frac{\delta}{2}, z \right) - c_\infty \right] \quad (4)$$

式中: c_0 为皂膜中丙酮初始浓度, mol/m^3 ; c_∞ 为无穷远处空气中丙酮的浓度, 可认为 $c_\infty = 0$ k 为丙酮在空气中传质系数, m / s m 为丙酮在皂液中气液平衡亨利系数。

使用下列量纲一数:

$$\Theta = \frac{c(x, z)}{c_0}, \quad \omega = \frac{Dz}{v_z (\delta/2)^2}, \quad \varepsilon = \frac{x}{\delta/2} \quad Bi = \frac{km \delta}{2D}$$

将传质方程 (1) 和边界条件方程 (2) — (4) 进行量纲一化, 可得到量纲一传质方程和边界条件如下:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial \Theta}{\partial \omega} \quad (5)$$

$$\omega = 0 \text{ 时, } \Theta(\varepsilon, 0) = 1 \quad (6)$$

$$\varepsilon = -1 \text{ 时, } \Theta = \frac{1}{Bi} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \varepsilon} \quad (7)$$

$$\varepsilon = 1 \text{ 时, } \Theta = -\frac{1}{Bi} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \varepsilon} \quad (8)$$

方程 (5) 及边界条件方程 (6) — (8) 的解^[11] 为

$$\Theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \lambda_n}{\lambda_n + \sin \lambda_n \cos \lambda_n} \cos(\lambda_n \varepsilon) \exp(-\lambda_n^2 \omega) \quad (9)$$

其中 λ_n 为方程式 $\cot \lambda_n = \lambda_n / Bi$ 的正解序列。设定 Bi ω 及 ε 数值, 即可求解式 (9), 获取 c/c_0 。

3.2 模型求解结果及分析

不同的量纲一数 ω 可对应于皂膜不同高度位置, 量纲一数 Bi 为 Bi 数, 是丙酮在液气相中的传质阻力之比。图 5 为 $\varepsilon = 0$ Bi 分别为 0.01, 0.005, 0.001 时, c/c_0 随 ω 变化的计算结果。 $\varepsilon = 0$ 即 $x = 0$ 图 5 曲线反映了皂膜中心线上浓度随皂膜高度的变化趋势, 在 $\omega = 400$ $Bi = 0.01$ 时, 由于气相传质阻力小, 皂膜内丙酮解吸快速, 丙酮浓度接近 0 而在 $Bi = 0.001$ 时, 皂膜内丙酮浓度仍为初始浓度的 70%。

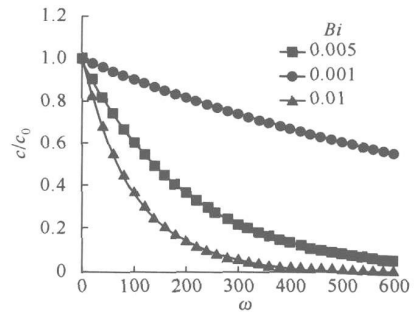


图 5 $\varepsilon = 0$ 时 c/c_0 随 ω 的变化

Fig 5 Variation of c/c_0 with ω at $\varepsilon = 0$

考虑到本文实验皂膜平行段高 0.6 m, 扩张段高 0.6 m, 收缩段高 0.3 m, 如设定与扩张段及收缩段皂膜相当的竖直稳定流动平行段皂膜高为 0.5 m, 则皂膜总当量高度 $L = 1.1$ m, 其厚度为 $\delta = 2.676 \times 10^{-6}$ m, 流速为 $v_z = 4.672$ m/s 当 $\varepsilon = 0$ 在 Bi 为 0.001, 0.005 和 0.01 时, 对应于初始丙酮浓度 2.491×10^3 mol/m^3 , 计算获取的 1.1 m 皂膜底部对应浓度分别为 2.145×10^3 , 1.18×10^3 和 0.561×10^3 mol/m^3 。由于实测的皂膜底部浓度为 1.162×10^3 mol/m^3 , 因此 Bi 取值 0.005 较为合适。

图 6 为 Bi 为 0.005 时, 对应于不同 ω 皂膜内丙酮浓度比值 c/c_0 的分布。由图 6 可知在皂膜厚

度方向, c/c_0 数值变化约为 10^{-3} , 由于 $c_0 \sim 10^3 \text{ mol/m}^3$, 则在皂膜平面法向上皂液实际浓度变化 $\Delta c_x \sim 1 \text{ mol/m}^3$, 皂膜平面法向方向上浓度梯度 $\sim \frac{\Delta c_x}{\delta/2} \sim \frac{1}{10^{-6}} = 10^6 \text{ mol/m}^4$, 表面张力梯度 $\sim \frac{\Delta \sigma_x}{\delta/2} \sim \frac{\Delta \sigma_x \Delta c_x}{\Delta c_x \delta/2} \sim 10^{-6} \times 10^6 = 1 \text{ N/m}^2$. 而沿高度方向, 如图 5 所示, 可知浓度变化 $\Delta c_z \sim 10^3 \text{ mol/m}^3$, 浓度梯度 $\sim \frac{\Delta c_z}{L} \sim 10^3 \text{ mol/m}^4$, 表面张力梯度 $\sim \frac{\Delta \sigma_z}{L} \sim \frac{\Delta \sigma_z}{\Delta c_z} \times \frac{\Delta c_z}{L} \sim 10^{-6} \times 10^3 = 10^{-3} \text{ N/m}^2$.

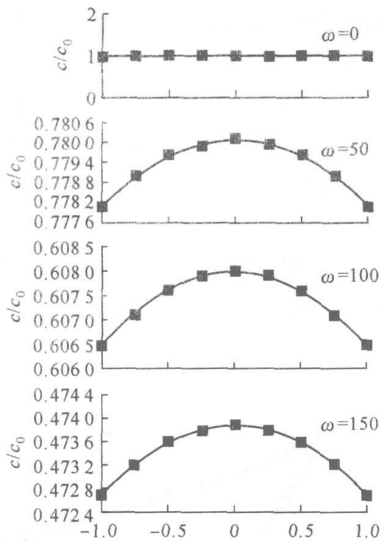


图 6 $Bi = 0.005$ 时 c/c_0 随 ε 的变化

Fig 6 Variation of c/c_0 with ε at $Bi = 0.005$

对于本文实验条件, 与沿皂膜表面法向方向表面张力梯度对应的 Marangoni 数 Ma_x 约为^[12]

$$Ma_x = \frac{d\sigma_x}{dc_x} \frac{dc_x}{dx} \frac{(\delta/2)^2}{\mu D} \sim 10^{-6} \times 10^6 \times \frac{(10^{-6})^2}{10^{-3} \times 10^{-9}} = 1$$

而与沿液层平面方向表面张力梯度对应的 Marangoni 数 Ma_z 大致为^[12]

$$Ma_z = \frac{d\sigma_z}{dc_z} \frac{dc_z}{dz} \frac{(\delta/2)^2}{\mu D} \sim 10^{-6} \times 10^3 \times \frac{(10^{-6})^2}{10^{-3} \times 10^{-9}} = 10^{-3}$$

由上述分析可知, Ma_x 较之 Ma_z , 数值要大 10^3 倍左右, 而且 Ma_z 数值很小, 因此沿皂膜平面法向方向的膜内皂液表面张力梯度, 应是丙酮从皂膜解吸过程中出现的滚筒状 Marangoni 对流成因。

3 结论

(1) 通过竖直皂膜水洞和纹影光学实验方法, 利用丙酮从垂直下降皂膜解吸传质过程, 获取了微

米尺度厚度液膜中 Marangoni 对流竖直排列滚筒状结构纹影图像。

(2) 沿皂膜平面法向方向的膜内皂液表面张力梯度, 是丙酮从皂膜解吸过程中出现的滚筒状 Marangoni 对流主要成因。

参考文献:

- [1] 沙勇, 成弘, 余国琮. 质量、热量传递过程中的 Marangoni 效应 [J]. 化学进展, 2003, 15(1): 9-17.
- [2] LNDEH, VELARDEM G, WALDHLM W, et al. Interfacial wave motions due to Marangoni instability [J]. J Colloid Interface Sci. 2001, 236(2): 214-224.
- [3] OKHOTSKIIA, HOZAWA M. Schlieren visualization of natural convection in binary gas-liquid systems [J]. Chem Eng Sci. 1998, 53(14): 2547-2573.
- [4] SHIY, ECKERT K. Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chem-Marangoni cells to large scale interfacial deformations [J]. Chinese J Chem Eng. 2007, 15(5): 748-753.
- [5] LIU C, ZENG A, YUAN X et al. Experimental study on mass transfer near gas-liquid interface through quantitative Schlieren method [J]. Chem Eng Res Des. 2008, 86(2): 201-207.
- [6] BEZARIE M, GHARIB M. Fundamentals of a liquid (soap) film tunnel [J]. Experiments in Fluids. 1997, 23(2): 130-140.
- [7] ZHU L, PESKIN C S. Interaction of two flapping filmlets in a flowing soap film [J]. Physics Fluids. 2003, 15(7): 1954-1960.
- [8] VOROBIEFF P, ECKERT R E. Fluid instabilities and wakes in a soap-film tunnel [J]. Am J Phys. 1999, 67(5): 394-399.
- [9] PAVAN P C, GOMES G A, VALM J B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides [J]. Microporous Mesoporous Mat. 1998, 21(4/5/6): 659-665.
- [10] SETTLES G S. Schlieren and shadowgraph techniques visualizing phenomena in transparent media [M]. New York: Springer, 2001: 147-155.
- [11] JOHN H L IV, JOHN H L V. A heat transfer textbook [M]. 3rd ed. Cambridge: Phlogiston Press, 2005: 202-210.
- [12] LNDEH, VELARDEM G, W ERSCHM A, et al. Interfacial wave motions due to Marangoni instability [J]. J Colloid Interface Sci. 1997, 188: 16-26.